

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08179592 A**

(43) Date of publication of application: **12.07.96**

(51) Int. Cl.
G03G 15/02
F16C 13/00
G03G 15/08
G03G 15/16

(21) Application number: **06337368**

(22) Date of filing: **26.12.94**

(71) Applicant: **HOKUSHIN IND INC**

(72) Inventor:
KAWASHIMA CHIAKI
SHIMABUKURO KATSUJI
SHIRASAKA HITOSHI
SHIZURU KOICHI

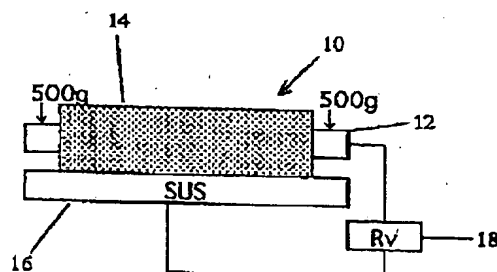
(54) **ELECTRICALLY CONDUCTIVE ROLL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrically conductive roll having excellent durability and homogeneous characteristics for a desired electric resistance value, without drastically fluctuating a resistance value by a change in environment such as temperature and humidity.

CONSTITUTION: A roll main body 14 is made of mixing type urethane including conductive fine powder and an ion conducting agent. The ion conducting agent is added to adjust the conductivity of urethane. Moreover, the conductive fine powder is not enough to apply the conductivity to the urethane only by the fine powder itself, but works as an intermediate medium for the movement of a charge by an ion in such a manner that the ion conducting agent is properly dispersed in a matrix shape.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179592

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/02	1 0 1			
F 1 6 C 13/00		A 9037-3 J		
G 0 3 G 15/08	5 0 1 B			
15/16	1 0 3			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-337368

(22) 出願日 平成6年(1994)12月26日

(71) 出願人 000242426

北辰工業株式会社

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

(72) 発明者 河島 千秋

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

北辰工業株式会社内

(72) 発明者 島袋 勝治

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

北辰工業株式会社内

(72) 発明者 白坂 仁

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

北辰工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 幸男 (外1名)

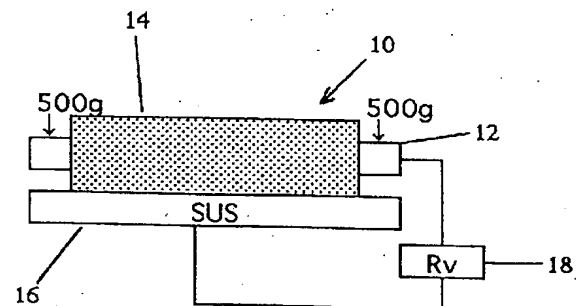
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ロール

(57) 【要約】

【構成】 導電性微粉末およびイオン導電剤を包含させた混練り型ウレタンでロール本体14を形成する。

【効果】 イオン導電剤は、ウレタン14の導電性を調整するために添加される。また、導電性微粉末は、そのみでウレタン14に導電性を与える程の量ではなく、イオン導電剤をマトリクス状に適正に分散させ、イオンによる電荷の移動の中間媒体として作用する。導電性ロール10は、温度および湿度のような環境の変化によって抵抗値を大きく変動させることなく、耐久性に優れ、所望の電気抵抗値の均質な特性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性微粉末およびイオン導電剤を包含させた混練り型ウレタンでロール本体を形成したことを特徴とする導電性ロール。

【請求項 2】 前記導電性微粉末は、30重量%未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ロール。

【請求項 3】 前記導電性微粉末は、導電性カーボンであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ロール。

【請求項 4】 前記導電性微粉末は、前記ロール本体の導電性を高めるための連鎖構造を形成しない程度の添加量であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ロール。

【請求項 5】 前記ロール本体は、可塑剤を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性ロールに関し、特に、複写機、プリンタおよびファクシミリ等の電子写真機器に組み込まれる帯電ロール、現像ロールおよび転写ロールとして使用するのに好適な導電性ロールに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真機器に用いられる帯電、現像および転写のための各ロールには、適正な弾性およびショア A 硬度、適正かつ均一な導電性が要求される。そのため、一般的には、適正な硬度のゴム材料にカーボンブラックのような導電性微粒子を混入してロールが形成される（特開平 5-330712 号公報）。この導電性微粒子は、ゴム材料の内部で導電性を示す連鎖を構成することにより、ロールの抵抗値を低下させる。

【0003】また、導電性微粒子に代えて、特開昭 50-150438 号公報、特開昭 63-189876 号公報に見られるように、アルカリ金属塩のようなイオン導電剤を用いることが提案されている。イオンは、電圧が印加されたときそれ自体が移動することによってゴム材料に導電性を与え、ロールの抵抗値を低下させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、導電性微粒子を混入したロールでは、導電性微粒子の添加量と抵抗値との間には、比例関係が見られず、この導電性微粒子の添加量によって抵抗値を正確に制御することができない。そのために、導電性微粒子の添加量の制御によって正確に所望の抵抗値を得ることが困難であり、品質にばらつきが見られる。また、所望の抵抗値を得るためには、多量の導電性微粒子の添加が必要となり、この多量の導電性微粒子がゴムの硬度を高めてしまうことから、所定のショア A 硬度を得るために多量の可塑剤の添加が不可欠となる。この多量の可塑剤は、ロールからのブリードすなわちしみ出しによって写真電子機器の感光体に付着すると映像の品質を低下させ、またロールのクラッ

クの発生による耐久性の低下の原因となる。

【0005】他方、導電性微粒子に代えてイオン導電剤が用いられたロールでは、添加されるアルカリ金属塩と、抵抗値との間には、比例関係が見られることから、比較的正確に所望の抵抗値のロールを得ることができ。しかしながら、導電性微粒子に代えてイオン導電剤が用いられたロールでは、イオンの移動度がゴム材料の水分および温度に強い依存性を示すことから、使用されている環境の温度および湿度に応じて、ロールの抵抗値が大きく変動する。また、イオン導電剤が用いられたロールは、連続的な電圧の印加によって抵抗値が経時変化を生じ、最終的には、イオン導電剤を添加していないゴム本来の極めて高い抵抗値を示すこととなり、耐久性に欠けるという欠点があった。

【0006】従って、本発明の目的は、耐久性に優れ、環境温度および湿度によって大きく抵抗値を変えることなく、しかも抵抗値のばらつきの少ない導電性ロールを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述した課題を解決するために、イオン導電剤および導電性微粉末を選択的に使用することに代えて両者を併用すると共に、母材として混練り型ウレタンを使用してロール本体を形成したことを特徴とする。

【0008】

【作用】イオン導電剤は、ウレタンの導電性を調整するために添加される。また、導電性微粉末は、そのみでウレタンに導電性を与える程の量ではなく、イオン導電剤をマトリクス状に適正に分散させ、イオンによる電荷の移動の中間媒体として作用する。

【0009】このイオン導電剤に関し、導電性微粉末に代えてイオン導電剤を用いた従来のロールでは、環境の温度および湿度に応じて、抵抗値が大きく変動すること、連続的な電圧の印加によって抵抗値が経時変化を生じ、最終的には、イオン導電剤を添加していないゴム本来の極めて高い抵抗値を示すことを述べた。このような欠点は、ロール内で解離したイオンの移動度の変化およびイオンが電極に引き付けられて電極近傍およびその他の部分との間でイオン濃度差が徐々に大きくなることに起因すると考えられる。

【0010】本発明では、混練り型ウレタンのブレポリマーに、イオン導電剤を加えて適正に分散させた後、適量の導電性微粉末を添加し分散させることにより、この導電性微粉末を凝集させることなくイオン導電剤間に分散させ、またイオン導電剤をもマトリクス状に適正に分散させることができる。導電性微粉末はイオン間に分散されることにより、イオンによる電荷の移動の中間媒体として作用させることができ、これによりイオンの移動距離を低減させて、環境変化によるイオン移動度の変化の影響を低減し、またイオン濃度差の経時的変化を抑制

じ、その結果、抵抗値の経時的および環境による変化が抑制されることが考えられる。

【0011】導電性微粉末の適量とは、混入された導電性微粉末のみではロール本体が導電性を示さない程度の量、すなわち導電性微粉末がロール本体の導電性を高めるための連鎖構造を形成しない程度の量である。従って、導電性微粉末は、これのみではロール本体が導電性を示さない程度の部分的な連鎖構造を形成する量であっても良い。

【0012】混練り型ウレタンの形成のために、エーテル、エステルおよびカーボネート結合を1つ以上もつポリオールにイソシアネートを反応させて、プレポリマーが形成され、そのムーニー粘度が調整される。その後、ロールミルあるいはニーダー等を用いて、所定量のイオン導電剤、導電性微粉末および架橋剤が順次プレポリマーに練り込められ、このプレポリマーは所定形状に形成されて、加熱のような架橋処理を受ける。さらに、架橋処理後、成型品は所定寸法に加工され、完成される。イオン導電剤は、後に述べる例1および例2におけるように、プレポリマーの形成時にこれに包含させることができる。

【0013】架橋剤として、従来よく知られたジクミルパーオキサイドで代表されるジアルキルパーオキサイド等の過酸化物を適量使用することができる。導電性ロールの電気抵抗値の調整剤であるイオン導電剤として、アルカリ金属塩あるいは第四級アンモニウム塩を用いることができる。このイオン導電剤はその添加量と、抵抗値との間に、比例関係が見られることから、その添加量の調整によって、比較的容易かつ正確に所望の抵抗値を達成することができる。

【0014】導電性ロールの電気抵抗値が $10^3 \Omega$ 以下であると、この導電性ロールが例えば電子複写機の感光ドラムに関連して設けられる帯電ロール、転写ロールあるいは現像ロールとして用いられた場合、静電潜像を保持した感光ドラムに放電破壊を生じさせたり、バイアスリークによる電位の低下を生じさせてしまい、画質の低下を招く。また、導電性ロールの電気抵抗値が $10^{3.5} \Omega$ を越えると、この導電性ロールを例えば帯電ロールに用いた場合、感光ドラムを十分に帯電させることができず、また感光ドラムの除電用ロールに用いた場合、感光ドラムを十分に除電することはできない。さらに、転写あるいはクリーニング用ロールとして用いても、このような高抵抗値を示すロールでは、充分な電位を得ることはできず、効率の低下を招いてしまう。

【0015】このような観点から、導電性ロールの電気抵抗値は $10^4 \sim 10^9 \Omega$ であることが望まれる。この要望を満たすために、すなわち、導電性ロールに要求される電気抵抗値 $10^4 \sim 10^9 \Omega$ を得る上で、イオン導電剤の添加量は、ポリオール100gに対して $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ が望ましい。

【0016】導電性微粉末として、導電性カーボン等を用いることができる。この導電性微粉末は、その重量が全体の30重量%以上になると、通常の使用状態では、そのみでロールに導電性を与える連鎖構造を形成することがあり、イオン導電剤の添加による電気抵抗の制御に大きな影響を与え、また、ロールの硬度をも大きく増大させてしまう。

【0017】従って、導電性微粉末に導電性を支配する連鎖構造を形成させることなくまたロールの硬度の大きな増大を招くことなく、イオン導電剤をマトリクス状に適正に分散させかつ導電性微粉末をイオンによる電荷の移動の中間媒体として作用させる上で、導電性微粉末は、全体の30重量%未満が望ましい。また、導電性微粉末を30重量%未満とすることにより、導電性微粉末の添加による大きな硬度の増大を招くことはなく、ブリードやクラックの原因となるプロセスオイルやジオクチルフタレート等の可塑剤を使用することなく適正なショアA硬度 $20 \sim 60$ の導電性ロールを形成することができる。

【0018】また、このように形成された混練り型ウレタンは、ショアA硬度 60 以下という比較的低い硬度を示すが、ムーニー粘度と、架橋剤の添加量との調整により、一般の低硬度の混練り型ウレタンに見られる圧縮永久歪の増大を防止することができた。

【0019】

【実施例】以下、本発明を図示の実施例に沿って詳細に説明する。図1は、本発明に係る導電性ロールをその電気抵抗を測定するための装置と共に示す概略図である。本発明に係る導電性ロール10は、例えば、プリンタおよびファクシミリ等の電子写真機器に組み込まれる帯電ロール、現像ロールあるいは転写ロールとして使用することができる。導電性ロール10は、芯金12と、この芯金を取り巻く筒状のロール本体14とを備える。ロール本体は、導電性微粉末およびイオン導電剤を包含させた混練り型ウレタンで形成されている。導電性ロール10の具体的な形成方法等については、次に、例1、例2で詳細に説明する。

【0020】<例1>混練り型ウレタンの母材となるポリマーとしてのサンエスターAH405（三洋化成工業株式会社製、OH価 $=45 \text{ mg-KOH/g}$ ）を100重量部、イオン導電剤としてのアルカリ金属塩の一つである過塩素酸リチウムを1重量部、触媒としてのジブチルチンジラウリレート（DBTL）を0.01重量部およびイソシアネートとしての4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を 100°C で12時間反応させて、イオン導電剤が包含されたプレポリマーの生地を作成する。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の添加量は、 100°C における生地のムーニー粘度が $10 \sim 60$ の範囲内になるように調整される。

【0021】この生地を、ロールミルを用いて練り返し、この練り返しによりイオン導電剤を適正に分散させた後、導電性微粉末として導電性カーボンであるケッチェンブラックEC-DJ600（ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製）を所定量添加する。この導電性カーボンの添加量は、これをパラメータとした電気抵抗変化の測定のために、添加量を0から30重量%迄、段階的に増加させた。

【0022】添加された導電性カーボンを生地分散させた後、架橋剤としてジクミルパーオキサイド0.5重量部を添加した。このようにして得られたプレポリマーを成形材料として、芯金12（外径6mm、長さ250mm）が設定された専用の金型を用いて、160℃、20分の成型条件でプレス成型が行われた。この成型品は、そのロール本体14の外径が12mmおよびその全長が225mmに成形加工され、これによりロール10が完成される。

【0023】ロール本体14に含まれる導電性カーボンの重量%毎の抵抗値を測定するために、図1に示すように、導電性ロール10がSUS304板から成る電極部材16上に置かれ、各端に500g重の荷重を掛けた状態で、ロール10の芯金12と電極部材16との間の抵抗値がULTRA HIGH RESISTANCE METER R8340A（株式会社アドバンテスト製）を用いて測定された。その時の印加電圧は300Vであった。また、測定時の環境として、温度5℃、湿度20%の低温低湿下（L/L）、温度22℃、湿度50%の中温中湿下（N/N）および温度35℃、湿度85%の高温高湿下（H/H）での各電気抵抗値が測定された。

【0024】その測定結果が図2に示す説明図に表されている。また、図2には、形状等によって変化することのない体積抵抗率の測定結果が記されている。この体積抵抗率は、導電性カーボンの包含量を異にする各ウレタンの2mmシート成型品についてJIS-K6723に従って測定された。さらに、各ウレタンの耐久性を調べるために、1000Vの電圧を100時間連続して印加した後の電気抵抗値が測定され、その測定結果が図2の最下段に記されている。

【0025】図2に示されるEC-DJ600添加量0の欄は、導電性カーボンの包含量が0、すなわち導電性微粉末およびイオン導電剤を併用することなく後者を使用した従来の導電性ロールの例に対応する。この例では、低温低湿下（L/L）から高温高湿下（H/H）の環境変化によって電気抵抗値は $2 \times 10^7 \Omega$ から $8 \times 10^4 \Omega$ と 10^3 のオーダーで大きく変動しており、環境変化に影響を受け易いことがわかる。また、耐久試験の結果も、 $3 \times 10^3 \Omega$ とほぼウレタン母材そのものの高い抵抗値を示し、耐久性に劣る。

【0026】これに対し、EC-DJ600の添加量を5~20重量%と段階的に増加した本願発明の導電性ロ

ールでは、そのいずれも、環境変化に拘わらず電気抵抗値の値は 10^5 のオーダー内で変化するに過ぎず、環境変化への依存性は極めて低い。また、耐久試験においても、電気抵抗値はオーダーを超えて変化することなく、ウレタン母材そのものの高い抵抗値を示すことなく、耐久性に優れている。また、この添加量の範囲では、添加量の増加に比して各電気抵抗値は大きく変化していないことから、添加された導電性カーボンが導電率の増加に寄与するほどの連鎖構造を形成していないと考えられる。従って、導電性ロールは、導電性カーボンによって電気抵抗値は強く支配されることなく、イオン導電剤の添加量に応じて、ロールの抵抗値を適正かつ正確に設定することができる。

【0027】EC-DJ600の添加量が30重量%に達すると、電気抵抗値は 10^3 のオーダーにまで急激に低減している。これは、導電性カーボンが電気抵抗に強く影響を与えていることを示し、この導電性カーボンの添加量の微量の変化によっても電気抵抗が大きく変化することを示している。従って、EC-DJ600の添加量が30重量%以上になると、ロールの抵抗値を適正かつ正確に設定することが困難となり、しかもショアA硬度も電子写真機器の導電性ロールとして望ましい上限である60°を大きく越えて65°に達してしまう。

【0028】これらのことから、導電性カーボンのような導電性微粉末の添加量は、30重量%未満とすることが望ましい。これにより、可塑剤を用いることなく適正な弾性およびショアA硬度を達成することができ、品質にばらつきなく、環境の変化によって抵抗値を大きく変動させることなく適正な値を示す、耐久性に優れた導電性ロールを得ることができる。また、この導電性ロールを電子写真機器に組み込まれる帯電ロール、現像ロールあるいは転写ロールとして使用することにより、ゴースト、かぶり、帯電不良あるいはブリード等の問題を引き起こすことなく、鮮明な画像を得ることができる。

【0029】<例2>混練り型ウレタンの母材となるポリマーとしてのDio1-2000（三井東圧化学株式会社製、OH価=56mg KOH/g）を100重量部、イオン導電剤としてのp-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム（ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ）を0.6重量部、触媒としてのジブチルチンジラウリレート（DBTL）を0.01重量部およびイソシアネートとしての4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を100℃で12時間反応させて、プレポリマーの生地を作成する。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の添加量は、100℃における生地のムーニー粘度が10~50の範囲内になるように調整される。

【0030】この生地を、ニーダーを用いて、イオン導電剤を適正に分散させた後、導電性微粉末として導電性カーボンであるケッチェンブラックEC-P（ケッチェ

ン・ブラック・インターナショナル株式会社製)を所定量添加し、これらを混合する。この導電性カーボンの添加量は、例1におけると同様に、添加量を0から30重量%迄、段階的に増加させた。

【0031】イオン導電剤および導電性カーボンを混練りした後、オープンロールによって架橋剤のジクミルパーオキサイドを0.4重量部添加し、プレポリマーを形成する。このプレポリマーを用いて、例1におけると同様な導電性ロール、およびシート成型品を作成し、それぞれについて例1におけると同様な抵抗測定を行った。

【0032】その測定結果が図3に示す説明図に表されている。図3に示されるEC-P添加量0の欄は、導電性カーボンの包含量が0の従来の導電性ロールの例に対応する。この例では、例1について説明したと同様、低温低湿下(L/L)から高温高湿下(H/H)の環境変化によって電気抵抗値は $7 \times 10^8 \Omega$ から $2 \times 10^7 \Omega$ と 10^2 のオーダーで大きく変動しており、環境変化に影響を受け易いことがわかる。耐久試験の測定結果も、電気抵抗値に変動が見られ、耐久性に劣る。

【0033】EC-Pの添加量が5~20重量%では、そのいずれも、環境変化に拘わらず電気抵抗値の値は 10^8 のオーダー内で変化するに過ぎず、例1におけると同様、環境変化への依存性は極めて低い。また、耐久試験においても、電気抵抗値はオーダーを越えて変化することなく、耐久性に優れている。また、この添加量の範囲では、添加量の増加に比して各電気抵抗値は大きく変化していないことから、添加された導電性カーボンが導電率の増加に寄与するほどの連鎖構造を形成していないと考えられる。

【0034】EC-Pの添加量が30重量%に達すると、電気抵抗値は 10^4 のオーダーにまで急激に低減して*

*おり、導電性カーボンが電気抵抗に強く影響を与えていることを示す。そのため、EC-Pの添加量が30重量%以上になると、ロールの抵抗値を適正かつ正確に設定することが困難となり、しかもショアA硬度も63'に達してしまう。

【0035】従って、例2においても、導電性カーボンのような導電性微粉末の添加量は、30重量%未満とすることが望ましい。これにより、可塑剤を用いることなく適正な弾性およびショアA硬度を達成することができ、品質にはばらつきなく、環境の変化によって抵抗値を大きく変動させることなく適正な値を示し、耐久性に優れた導電性ロールを得ることができる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、以上に説明したように、適正量の導電性微粉末およびイオン導電剤を混練り型ウレタンに包含させることにより、温度および湿度のような環境の変化によって抵抗値を大きく変動させることなく、耐久性に優れ、所望の電気抵抗値の均質な導電性ロールを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る導電性ロールを電気抵抗測定装置と共に示す概略図である。

【図2】本発明に係る導電性ロールの電気抵抗特性を示す説明図である。

【図3】本発明に係る他の導電性ロールの電気抵抗特性を示す説明図である。

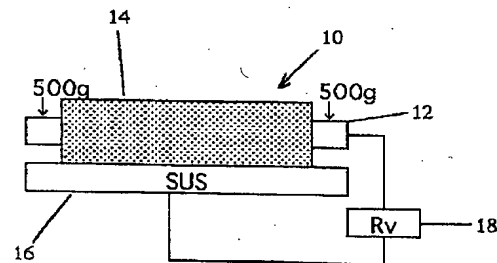
【符号の説明】

10 導電性ロール

12 芯金

14 ロール本体

【図1】



【図2】

EC-DI600添加量	0	5	10	15	20	30
ロール硬度 (JIS A)	40	45	51	56	60	65
体積抵抗率 (Ωcm)	2×10^7	2×10^7	2×10^7	2×10^7	1×10^7	1×10^5
L/L電気抵抗値 (Ω)	2×10^7	4×10^6	4×10^6	3×10^6	2×10^6	4×10^3
N/N電気抵抗値 (Ω)	2×10^6	2×10^6	2×10^6	2×10^6	2×10^6	3×10^3
H/H電気抵抗値 (Ω)	8×10^4	1×10^6	1×10^6	2×10^6	2×10^6	3×10^3
1000V*100HRS						
印加後の電気抵抗値 (Ω)	3×10^9	7×10^6	5×10^6	3×10^6	2×10^6	3×10^3

例1についての電気抵抗特性を示す測定結果

【図3】

EC-P添加量	0	5	10	15	20	30
ロール硬度 (JIS A)	25	29	35	41	45	63
体積抵抗率 (Ωcm)	2×10^{11}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	1×10^{10}	1×10^5
L/L電気抵抗値 (Ω)	7×10^9	7×10^8	6×10^8	5×10^8	4×10^8	2×10^4
N/N電気抵抗値 (Ω)	4×10^8	4×10^8	4×10^8	4×10^8	4×10^8	1×10^4
H/H電気抵抗値 (Ω)	2×10^7	1×10^8	1×10^8	2×10^8	3×10^8	1×10^4
1000V*100HRS						
印加後の電気抵抗値 (Ω)	7×10^9	7×10^8	5×10^8	5×10^8	4×10^8	1×10^4

例2についての電気抵抗特性を示す測定結果

フロントページの続き

(72)発明者 志鶴 公一

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

北辰工業株式会社内